Über m- und p-Diacetylbenzol und 1,3,5-Triacetylbenzol

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Ernst Gassenmeier
aus Stein b. Pforzheim (Deutschland)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1940

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Über m- und p-Diacetylbenzol und 1,3,5-Triacetylbenzol

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Ernst Gassenmeier
aus Stein b. Pforzheim (Deutschland)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1940

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *Fr. Fichter*.

Basel, den 16. November 1938.

Prof. Dr. *M. Reinhard*
Dekan.

Herrn *Ernst Gassenmeier* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 10. Nov. 1938 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über m- und p-Diacetylbenzol und 1,3,5-Triacetylbenzol

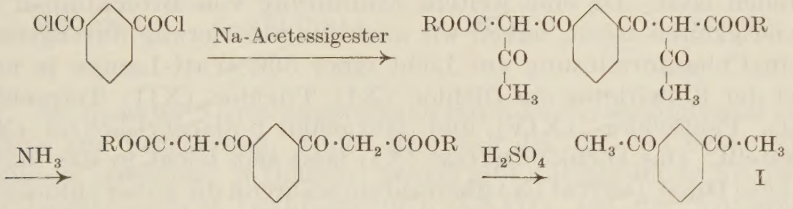
kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXII, Fasciculus Tertius, 1939.

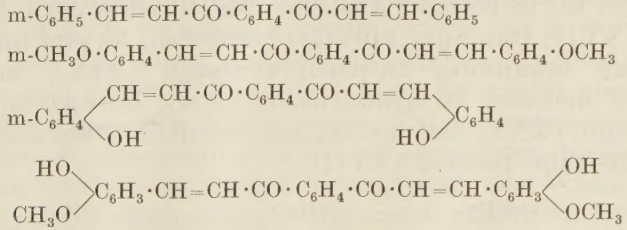
Über m- und p-Diacetylbenzol und 1,3,5-Triacetylbenzol.

Als Ausgangsmaterial zur Synthese von Hetorocyclen mit mehreren Ringen war uns eine Erweiterung der Kenntnisse über mehrwertige Ketone erwünscht, die dem Acetophenon analog sind, nämlich m- und p-Di-acetyl-benzol sowie 1,3,5-Triacetyl-benzol. Alle drei Ketone sind bereits bekannt. Das m-Diacetyl-benzol (I) ist von *P. Ruggli* und *A. Staub*[1]) aus der m-Phenylen-diacrylsäure über die Phenylen-dipropiolsäure und Isophtaloyl-di-essigsäure dargestellt worden. Wir haben noch eine zweite Synthese ausgearbeitet, die über folgende Stufen verläuft:



Erwähnenswert ist, dass der Umsatz des Säurechlorids mit alkoholfreiem Natrium-acetessigester in Benzol erfolgen muss, da sonst nur Isophtalsäure-ester gefasst werden kann; in der p-Reihe ist diese Vorsicht bekanntlich nicht nötig.

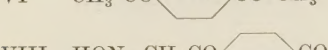
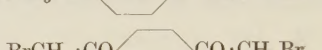
Zur weiteren Charakterisierung des m-Diacetyl-benzols (I) wurden noch einige Kondensationsprodukte mit aromatischen Aldehyden dargestellt: das gelbliche Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd (II) sowie dasjenige mit Anisaldehyd (III, gelblich), Salicylaldehyd (IV, dunkelrot) und Vanillin (V, rotbraun).

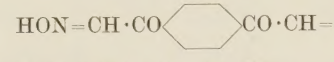
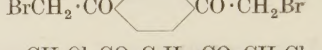


Eingehender haben wir uns mit dem p-Diacetyl-benzol (VI) beschäftigt. Hier führten wir Substitutionen und Umwandlungen mit der Methylgruppe der Acetylreste aus, um Endgruppen zu erhalten, die bei Einführung von o-Nitro- oder Aminogruppen zum

[1]) Helv. **19**, 962 (1936).

Ringschluss geeignet sind. Da es uns hauptsächlich auf die Darstellung des Phenylen-diglyoxals (XVII) ankam, haben wir die Mono- und Di-isonitroso-Verbindung (VII und VIII) dargestellt, doch erhält man bei deren Spaltung nur Harze.

VI   VII

VIII   IX

X $p\text{-}CH_2J\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2J$ $p\text{-}CH_2Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Cl$ XI

XII $p\text{-}CHCl_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Cl$ $p\text{-}CHCl_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHCl_2$ XIII

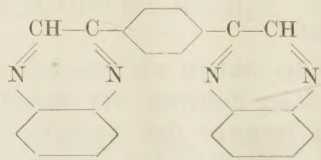
XIV $p\text{-}CCl_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHCl_2$ $p\text{-}CCl_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CCl_3$ XV

$p\text{-}C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ XVI

Wir haben daher weiter die stufenweise Halogenierung der Seitenketten durchgeführt. Durch Einwirkung von 4 Atomen Brom in Eisessig erhält man leicht ein Dibromderivat (IX), aus dem sich durch Umsatz mit Kaliumjodid das entsprechende Di-jod-Derivat (X) darstellen lässt. Da eine weitere Einführung von Bromatomen auf Schwierigkeiten stösst, haben wir auch die Chlorierung durchgeführt und in Chloroformlösung am Licht einer 500 Watt-Lampe je nach Dauer der Einwirkung ein Dichlor- (XI), Trichlor- (XII), Tetrachlor- (XIII), Pentachlor- (XIV) und Hexachlor-p-diacetyl-benzol (XV) dargestellt. Das Dichlor-Derivat (XI) lässt sich leicht in das vorher erwähnte Dijod-Derivat (X) überführen, während die höher chlorierten Produkte beim Ersatz von Chlor durch Jod verharzen.

Das Dijod-Derivat (X) lässt sich mit Anilin in das Dianilino-Derivat (XVI) überführen. Mehr Interesse bot die Verseifung des Tetrachlor-Derivates (XIII), das beim Kochen mit alkoholischem Kaliumacetat das gesuchte p-Phenylen-diglyoxal (XVII) als Dihydrat ergibt. Da die Ausbeute aber nur 15—20 % beträgt, suchten wir nach einer besseren Darstellungsmethode und fanden sie in der direkten Einwirkung von Selendioxyd auf p-Diacetyl-benzol in Dioxan[1]), wobei wir in besserer Ausbeute das Dihydrat des p-Phenylen-diglyoxals (XVII) vom Smp. 110—111° erhielten. Es gibt mit Phenylhydrazin ein braunrotes Di-phenylhydrazon (XIX), mit Semicarbazid ein hellrotes Di-semicarbazon (XX), mit Anilin ein rotbraunes Di-anil (XXI) und mit o-Phenylen-diamin ein nahezu farbloses Di-chinoxalin-Derivat (XVIII).

XVII



XVIII

[1]) Vgl. die Darstellung des Phenyl-glyoxals nach *Riley* und *Gray*, Organic Syntheses, **15**, 67 (1935).

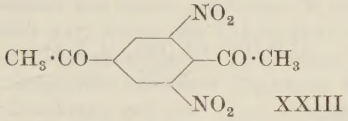
$p\text{-}C_6H_5\cdot NH\cdot N{=}CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH{=}N\cdot NH\cdot C_6H_5$ XIX

$p\text{-}NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N{=}CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH{=}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ XX

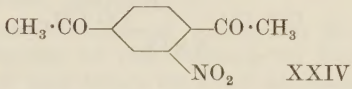
$p\text{-}C_6H_5\cdot N{=}CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH{=}N\cdot C_6H_5$ XXI

$p\text{-}HOCH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2OH$ XXII

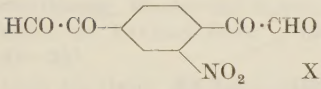
Die katalytische Hydrierung des p-Phenylen-diglyoxals mit *Raney*-Nickel ergab bei geringem Überdruck in wässrigem Alkohol erst bei 50° eine Wasserstoffaufnahme von 4 Atomen. Diese entspricht einem Terephtaloyl-di-carbinol (XXII); indessen wurde das Reaktionsprodukt bisher nur als glasige, nicht umkrystallisierbare Masse erhalten, in welcher die Ketonfunktion durch Bildung eines Di-semicarbazons, die Alkoholfunktion durch Darstellung eines Di-benzoylderivates belegt werden konnte.



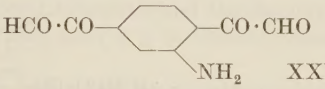
XXIII



XXIV



XXV



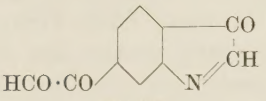
XXVI

Ein direkter Nitrierungsversuch mit p-Phenylen-diglyoxal (XVII) führte zur Verharzung, jedoch liess sich das Ziel auf einem kleinen Umwege erreichen. p-Diacetyl-benzol gibt mit gekühlter Nitriersäure ein Di-nitroderivat (wahrscheinlich XXIII), bei der Nitrierung in gekühltem Essigsäure-anhydrid hingegen eine Mononitroverbindung (XXIV), die sich mit Selendioxyd in Nitro-p-phenylen-diglyoxal (XXV) überführen lässt. Letzteres konnte bisher nur in öliger Form gewonnen werden, gab aber feste pulverförmige Derivate: ein Di-phenylhydrazon und ein Di-semicarbazon; das Chinoxalinderivat war äusserst schwer löslich und konnte nicht umkrystallisiert werden.

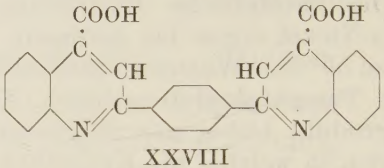
Auch das Produkt der katalytischen Hydrierung des Nitro-p-phenylen-diglyoxals, in dem das entsprechende Amino-p-phenylen-diglyoxal (XXVI) vorzuliegen scheint, wurde nur in Form von Derivaten in pulvriger Form analysenrein erhalten, als rotes Tri-phenylhydrazon und gelbes Tri-semicarbazon. Es scheint also, dass durch die Aminogruppe die Bildung von Tri-derivaten erleichtert ist. Beim Versuch, das Amin (XXVI) zu acetylieren, beobachteten wir unter dem Einfluss des Essigsäure-anhydrids eine Wasserabspaltung. Das vermutlich entstandene 6-Glyoxalyl-indolon (XXVII) war ein braunes Harz, von dem ein pulverförmiges Phenylhydrazon und Semicarbazon erhalten wurde. Soweit diese Körper präparatives Interesse haben, sollen sie noch genauer untersucht werden.

Die Kondensation von Acetophenon mit Isatin führt zur 2-Phenyl-cinchoninsäure, die unter dem Namen Atophan bekannt

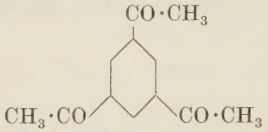
geworden ist. Wir haben die Kondensation des Isatins mit p-Diacetylbenzol durchgeführt und erhielten die analog gebaute p-Phenylen-dicinchoninsäure (XXVIII), die in freier Form eine rotbraune schwer lösliche Verbindung ist, aber gut umkrystallisierbare Salze bildet, von denen das gelbe Natrium- und Ammoniumsalz dargestellt wurden.



XXVII



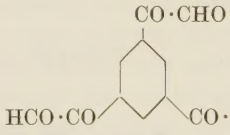
XXVIII



XXIX

$C_6H_3(CO \cdot CH_2Br)_3$ (1, 3, 5)

XXX



XXXI

Das 1, 3, 5-Tri-acetyl-benzol (XXIX) ist durch Selbstkondensation von Oxymethylen-aceton nach *Claisen* und *Stylos*[1]) leicht erhältlich. Wir haben ein Tri-bromderivat (XXX) dargestellt und durch Einwirkung von Selendioxyd auf das Tri-acetylbenzol ein glasiges Tri-glyoxalyl-benzol (XXXI) (mit 9 H_2O) erhalten, von dem ein violett-blaues Tri-phenylhydrazon, ein hellrotes Tri-semicarbazon als mikrokrystalline Pulver, ein gelbrotes Tri-anil und ein fast farbloses Chinoxalinderivat dargestellt wurden.

Experimenteller Teil.

Darstellung von m-Diacetyl-benzol (I) aus Isophtalsäure[2]).

Isophtaloylchlorid[3]). 20 g Isophtalsäure wurden mit 100 g Phosphorpentachlorid und 65 g Phosphoroxychlorid unter Rückfluss vorsichtig erwärmt und schliesslich 6 Stunden gekocht. Nach Stehen über Nacht wurde das auskrystallisierte Phosphorpentachlorid über Glaswolle abfiltriert, das Oxychlorid abdestilliert und das Isophtaloylchlorid im Säbelkolben im Vakuum destilliert; Sdp.$_{15}$ 156°, Smp. 40°.

Isophtaloyl-di-acetessigester. Im Gegensatz zur analogen Reaktion in der p-Reihe muss hier mit alkoholfreiem Natrium-acetessigester gearbeitet werden, da sonst Isophtalsäure-ester entsteht. 30 g Natrium-acetessigster, die mit Natrium in absolutem Äther dargestellt und frisch abgesaugt waren, wurden in 100 cm³ absolutem Benzol suspendiert, worauf man unter Rühren langsam eine Lösung von 20 g Säurechlorid in 80 cm³ Benzol hinzutropfte. Nach 4-stündigem Kochen auf dem Wasserbad unter Rück-

[1]) B. **21**, 1144 (1888).

[2]) Frühere Darstellung siehe *P. Ruggli* und *A. Staub*, Helv. **19**, 962 (1936).

[3]) Früher kurz beschrieben von *J. Schreder*, B. **7**, 708 (1874).

fluss wurde vom Kochsalz und einer kleinen Menge Isophtalsäure abgesaugt und das Benzol abdestilliert. Aus dem verbleibenden Öl wurde noch vorhandener Acetessigester (etwa 3 g) im Vakuum abdestilliert, worauf der zurückbleibende Isophtaloyl-di-acetessigester direkt weiterverarbeitet werden konnte.

Zur Analyse wurde eine allerdings verlustreiche Destillation im Vakuum vorgenommen, wobei die Fraktion vom Sdp.$_{15}$ 150—158° aufgefangen wurde; das Destillat erstarrt und bildet eine wachsähnliche weisse Masse vom Smp. 99°.

5,430 mg Subst. gaben 12,230 mg CO_2 und 2,620 mg H_2O

$C_{20}H_{22}O_8$ Ber. C 61,53 H 5,64%
Gef. „ 61,43 „ 5,40%

Isophtaloyl-di-essigester (Rohprodukt). 30 g Isophtaloyl-di-acetessigester wurden in 150 cm³ 10-proz. alkoholischem Ammoniak unter Rühren gelöst und langsam (½ Stunde) auf dem Wasserbad bis auf 60° erwärmt. Dann wurde in Wasser gegossen und mit 5-proz. Salzsäure angesäuert, worauf der entstandene Isophtaloyl-di-essigester in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Der Ätherrückstand bestand aus einem gelblichen Öl und wog 15 g. Da die Destillation im Vakuum verlustreich war, wurde das Rohprodukt sofort weiter verarbeitet.

m-Diacetyl-benzol. 15 g roher Isophtaloyl-di-essigester wurden mit 60 cm³ 15-proz. Schwefelsäure unter Rückfluss 4—5 Stunden bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung gekocht. Nach Erkalten wurde ausgeäthert, der Äther mit Natriumbicarbonatlösung, Wasser und festem Calciumchlorid behandelt und abgedampft. Durch Destillation im Vakuum (Sdp.$_{15}$ 150—155°) erhielt man 4 g m-Diacetyl-benzol vom Smp. 31—32°.

Auch das Oxim, das zweckmässig durch Erwärmen mit Hydroxylamin-chlorhydrat in Pyridin dargestellt wird, erwies sich als identisch mit dem früher beschriebenen Produkt[1]).

Kondensationsprodukte des m-Diacetyl-benzols mit Aldehyden.

Di-benzalderivat (II). 0,5 g m-Diacetyl-benzol in 10 cm³ Alkohol wurden mit 2 cm³ 10-proz. Natronlauge und 1 g reinem Benzaldehyd 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und der gelbliche Niederschlag nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Elfenbeinfarbige Krystallwarzen aus Alkohol, Smp. 142°, leicht löslich in Essigester, Chloroform, Toluol, Aceton, Benzol und warmem Alkohol. Mit konz. Schwefelsäure gelbrote Lösung.

3,740 mg Subst. gaben 11,660 mg CO_2 und 1,82 H_2O

$C_{24}H_{18}O_2$ Ber. C 85,21 H 5,32%
Gef. „ 85,10 „ 5,44%

Di-anisalderivat (III) aus 0,3 g m-Diacetyl-benzol, 0,6 g Anisaldehyd, 10 cm³ Alkohol und 3—4 Tropfen 10-proz. Natronlauge durch 10 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbad. Hellgelbe Krystalle aus Toluol, Smp. 135°, leicht löslich in warmem Toluol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Alkohol. Mit konz. Schwefelsäure leuchtend rote Färbung.

4,610 mg Subst. gaben 13,245 mg CO_2 und 2,265 mg H_2O

$C_{26}H_{22}O_4$ Ber. C 78,39 H 5,52%
Gef. „ 78,35 „ 5,50%

Di-salicylal-derivat (IV), aus 0,5 g m-Diacetyl-benzol, 1 g Salicylaldehyd, 10 cm³ Alkohol und 1 cm³ 10-proz. Natronlauge durch 15 Minuten langes Erwärmen auf dem

[1]) *P. Ruggli* und *A. Staub*, Helv. **19**, 972 (1936).

Wasserbad. Dunkelroter Niederschlag, der nach Waschen mit Alkohol aus Toluol umkrystallisiert wurde. Der Körper wird über 150° schwarz ohne eigentlichen Schmelzpunkt. Leicht löslich in Chloroform, warmem Toluol, schwer löslich in Alkohol. Mit konz. Schwefelsäure rote Lösung.

3,180 mg Subst. gaben 9,050 mg CO_2 und 1,395 mg H_2O

$C_{24}H_{18}O_4$ Ber. C 77,84 H 4,86%
Gef. „ 77,62 „ 4,90%

Di-vanillal-derivat (V), aus 0,5 g Diacetyl-benzol, 1 g Vanillin, 10 cm³ Alkohol und 2 cm³ 10-proz. Natronlauge durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad und 4tägiges Stehenlassen. Braunrotes Pulver, aus Toluol umkrystallisierbar; es wird oberhalb 200° ohne eigentlichen Schmelzpunkt schwarz.

3,660 mg Subst. gaben 9,720 mg CO_2 und 1,680 mg H_2O

$C_{26}H_{22}O_6$ Ber. C 72,55 H 5,11%
Gef. „ 72,43 „ 5,13%

p-Diacetyl-benzol (VI).

100 g p-Xylol wurden unter Verwendung von 320 g Brom nach *A. v. Baeyer*[1]) in das Dibromderivat übergeführt, wobei die Ölbadtemperatur anstatt auf 100° auf 130—160° gehalten wurde; beim Belichten mit einer 500 Watt-Lampe war die Operation dann in $1\frac{1}{2}$ Stunden beendet. Der Umsatz zum Diacetat erfolgte durch Lösen in 600 cm³ heissem Alkohol und portionenweisem Zusatz von 200 g Kaliumacetat unter Kochen auf dem Wasserbad. Nach erfolgter Hauptreaktion wurde noch 3 Stunden gekocht, abgedampft und in üblicher Weise oxydiert; Ausbeute 120 g Terephtalsäure.

Das Säurechlorid wurde nach *J. Locher*[2]) dargestellt und zweckmässig im Vakuum destilliert, wodurch man eine fast theoretische Ausbeute erhält. Es wurde mit Natriumacetessigester nach *Behrend* und *Herms*[3]) zu Terephtaloyl-di-acetessigester umgesetzt. Bei der Spaltung des umkrystallisierten Esters zu Terephtaloyl-di-essigester mit alkoholischem Ammoniak war in unseren Versuchen nach Stehen über Nacht die Ausbeute sehr unvollständig; wir haben daher die ammoniakalische Lösung sofort nach Erkalten mit 5-proz. Salzsäure schwach angesäuert, worauf der Ester besser krystallisierte; Ausbeute 70—75%. Er wurde nach Absaugen und Waschen umkrystallisiert. Die saure Ketonspaltung zu Diacetyl-benzol erfolgte nach Vorschrift.

Alle Operationen geben gute Ausbeute ausser der letzten; die Spaltung von Terephtaloyl-essigester zu Diacetyl-benzol erfolgt nur mit 10—15% Ausbeute, so dass man aus 100 g p-Xylol etwa 20—30 g Diacetyl-benzol darstellen kann.

p-Di-chloracetyl-benzol („Dichlorderivat", XI).

In eine Lösung von 2 g p-Diacetyl-benzol in 30 cm³ Eisessig wird 2 Stunden lang (ohne Belichtung) ein mässiger Chlorstrom eingeleitet, wobei sich die Lösung schwach erwärmt. Nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank krystallisiert das Di-chloracetyl-benzol in schönen Blättchen aus. Es wird abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen. Leicht löslich in Chloroform, Essigester, Aceton und warmem Alkohol. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt es den konstanten Smp. 153°. Aus den Mutterlaugen lassen sich weitere Mengen der Substanz durch Fällung mit Wasser gewinnen.

4,630 mg Subst. gaben 8,800 mg CO_2 und 1,480 mg H_2O
5,645 mg Subst. gaben 7,005 mg AgCl

$C_{10}H_8O_2Cl_2$ Ber. C 51,94 H 3,46 Cl 30,73%
Gef. „ 51,84 „ 3,56 „ 30,70%

[1]) A. **245**, 139 (1888). [2]) Bl. [3] **11**, 927 (1894). [3]) J. pr. [2] **74**, 134 (1906).

Bei Zimmertemperatur entstehen keine höher chlorierten Produkte. Das Di-chloracetyl-benzol kann durch Behandlung mit Kaliumjodid in das analoge Jodderivat übergeführt werden, wie dies später beim Bromderivat beschrieben wird.

p-Chloracetyl-dichloracetyl-benzol („Trichlorderivat", XII).

3 g p-Diacetyl-benzol werden in 60 cm³ Chloroform gelöst und in einen mit Einleitungsrohr, Rückflusskühler und Thermometer versehenen Dreihalskolben gebracht. Unter Belichtung mit einer 500 Watt-Lampe wird in die kochende Lösung ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet. Nach 3-stündigem Einleiten lässt man erkalten, wobei der grösste Teil des Trichlorderivates auskrystallisiert; durch Eindampfen erhält man den Rest der Substanz. Nach Waschen mit wenig Alkohol wird aus Eisessig umkrystallisiert; man erhält schöne Krystallblättchen vom Smp. 147°.

4,115 mg Subst. gaben 6,810 mg CO_2 und 0,975 mg H_2O
3,720 mg Subst. gaben 6,085 mg AgCl

$C_{10}H_7O_2Cl_3$	Ber. C 45,21	H 2,63	Cl 40,10%
	Gef. „ 45,14	„ 2,56	„ 40,46%

p-Bis-dichloracetyl-benzol („Tetrachlorderivat", XIII).

Die Darstellung erfolgt wie beim soeben beschriebenen Trichlorderivat, nur wird die Chlorierung der kochenden Lösung am Licht 6 Stunden lang fortgesetzt. Die Entwicklung von Chlorwasserstoff verläuft zum Schluss sehr langsam und die Reaktion bleibt unvollständig. Beim Kühlen im Eisschrank fallen die niedrigeren Chlorierungsprodukte (Di- und Trichlorderivat) aus, während das Tetrachlorderivat in Lösung bleibt. Das Filtrat wird völlig eingedampft, wobei ein helles Öl zurückbleibt, aus dem das Tetrachlorderivat alsbald in langen Nadeln auskrystallisiert. Man giesst vorsichtig die flüssigen Anteile[1]) ab und krystallisiert den festen Anteil mehrmals aus Eisessig um. Perlmutterglänzende Nadeln vom Smp. 143°, leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigester, schwerer in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser.

3,070 mg Subst. gaben 4,495 mg CO_2 und 0,550 mg H_2O
5,620 mg Subst. gaben 10,750 mg AgCl

$C_{10}H_6O_2Cl_4$	Ber. C 40,00	H 2,05	Cl 47,33%
	Gef. „ 39,92	„ 2,00	„ 47,31%

p-Dichloracetyl-trichloracetyl-benzol („Pentachlorderivat", XIV).

Eine Lösung von 3 g p-Diacetylbenzol in 30 cm³ Chloroform wurde unter den beschriebenen Bedingungen 8 Stunden lang am Licht chloriert, worauf man nach Stehen im Eisschrank die niederen Chlorierungsprodukte abfiltrierte. Dann wurde das Filtrat soweit wie

[1]) Sie bestehen aus Penta- und Hexachlor-derivat und krystallisieren ebenfalls nach einiger Zeit.

möglich abdestilliert und der Rest in der 20-fachen Menge Eisessig gelöst, worauf beim Erkalten eine kleine Menge Tetrachlorderivat ausfiel. Nach Eindampfen auf die Hälfte krystallisierte das Pentachlorderivat in schönen Blättchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren den konstanten Smp. 136° zeigten. Leicht löslich in Chloroform, Essigester und Aceton, etwas schwerer in Alkohol oder Eisessig, fast unlöslich in Äther.

4,675 mg Subst. gaben 6,150 mg CO_2 und 0,632 mg H_2O
3,481 mg Subst. gaben 7,432 mg AgCl

$C_{10}H_5O_2Cl_5$	Ber.	C 35,93	H 1,49	Cl 53,00%
	Gef.	„ 35,88	„ 1,51	„ 52,80%

p-Bis-trichloracetyl-benzol („Hexachlorderivat", XV).

Die Chlorierung wurde 12 Stunden lang fortgesetzt und darauf nach Stehen im Eisschrank das Di- und Trichlorderivat abfiltriert. Nach Eindampfen auf ein Drittel fielen das Tetra- und Pentachlorderivat aus. Das Filtrat wurde nun völlig eingedampft und der Rückstand in 25 cm³ warmem Eisessig aufgenommen. Nach Erkalten wurde nochmals filtriert, wonach nur noch das Hexachlorderivat in Lösung blieb. Die Hälfte des Lösungsmittel wurde nun abgedampft; beim Erkalten schied sich das Hexachlorderivat in schönen würfelähnlichen Krystallen aus, die aus der 5—7-fachen Menge Eisessig umkrystallisiert wurden. Schmelzpunkt konstant bei 120—121°, Ausbeute 50% der Theorie.

5,085 mg Subst. gaben 5,905 mg CO_2 und 0,480 mg H_2O
3,510 mg Subst. gaben 7,900 mg AgCl

$C_{10}H_4O_2Cl_6$	Ber.	C 31,66	H 1,05	Cl 56,20%
	Gef.	„ 31,58	„ 1,05	„ 55,70%

Das „Hexachlorderivat" ist schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Essigester und Chloroform, sehr leicht in warmem Eisessig. Die bisherigen Versuche, es zur entsprechenden Ketosäure zu verseifen, ergaben nur Terephtalsäure.

p-Di-bromacetyl-benzol („Dibromderivat", IX).

Zu einer warmen Lösung von 1 g p-Diacetyl-benzol in 20 cm³ Eisessig tropft man eine Lösung von 2 g Brom (4 Atome) in wenig Eisessig. Schon nach kurzer Zeit entfärbt sich die Lösung unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung. Nach 2-stündigem Stehen sind schöne Tafeln krystallisiert, die abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen werden.

Das Dibromderivat ist löslich in Chloroform, Essigester und Aceton, warmem Eisessig und Alkohol. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten die 15-fache Menge Alkohol; der Schmelzpunkt liegt konstant bei 173°. Bei Aufarbeitung der verschiedenen Mutterlaugen

durch Zusatz von Wasser erhält man das Dibromderivat in sehr guter Ausbeute.

7,07 mg Subst. gaben 8,30 mg AgBr

$C_{10}H_8O_2Br_2$ Ber. Br 50,00 Gef. Br 50,14%

Eine Einführung weiterer Bromatome, die in verschiedenen Lösungsmitteln versucht wurde, gelang auch mit grossem Bromüberschuss nicht.

p-Di-jodacetyl-benzol („Dijodderivat", X).

1 g des oben beschriebenen Dibromderivates wurde in einer Mischung von 10 cm³ Alkohol und 5 cm³ Eisessig gelöst. Nach Zusatz von 1 g feingepulvertem Kaliumjodid erwärmte man 15 Minuten auf dem Wasserbad, worauf das Salz in Lösung ging und alsbald eine Abscheidung von Kaliumbromid begann. Nach kurzem Erwärmen liess man wegen der Lichtempfindlichkeit der Jodverbindung im Dunkeln krystallisieren, worauf am nächsten Tag die Krystallblättchen abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen wurden. Durch Umkrystallisieren aus der 20-fachen Menge Alkohol erhielt man schöne schwach gelbliche Blättchen vom Smp. 135°, leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwerer in Alkohol und Essigester, sehr schwer in Äther.

3,635 mg Subst. gaben 4,121 mg AgJ

$C_{10}H_8O_2J_2$ Ber. J 61,35 Gef. J 61,25%

p-Di-(phenylamino-acetyl)-benzol (XVI).

Der Umsatz mit Anilin gelingt am besten mit dem Di-jodderivat. 1 g p-Di-jodacetyl-benzol wurde in 15 cm³ warmem Alkohol gelöst und mit 1 g frisch destilliertem Anilin versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad setzte eine lebhafte Reaktion ein. Nach 15 Minuten liess man erkalten, versetzte den Krystallbrei, der die Jodhydrate des Anilins und der neuen Substanz enthielt, unter Schütteln mit einigen cm³ 10-proz. Natronlauge und saugte das Reaktionsprodukt ab; Ausbeute 1 g. Durch Umkrystallisieren aus der 10-fachen Menge Chloroform erhielt man ein hellgelbes Krystallpulver der neuen Base, das sich beim Erhitzen über 200° ohne eigentlichen Schmelzpunkt schwarz färbt.

3,015 mg Subst. gaben 0,215 cm³ N_2 (20°, 738 mm)

$C_{22}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 8,14 Gef. N 8,08%

Die Lösung in verdünnter Salzsäure hinterlässt beim Eindunsten das nicht weiter untersuchte Chlorhydrat.

Isonitroso-p-diacetyl-benzol (VII).

Eine Lösung von 0,6 g Natrium in 12 cm³ Alkohol wurde unter Rühren und Eiskühlung mit 3 g Amylnitrit versetzt, worauf man langsam 1 g p-Diacetyl-benzol eintrug. Bei weiterem 2-stündigem Rühren ohne Kühlung fiel ein gelbbrauner Niederschlag aus, der nach 2-tägigem Stehen abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen wurde.

Er bestand aus dem Natriumsalz der Isonitrosoverbindung und löste sich mit roter Farbe in Wasser; nach Kühlung mit Eis wurde durch Zusatz von 10-proz. Essigsäure die freie Isonitrosoverbindung ausgefällt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man feine gelbe Kryställchen vom Smp. 142°, leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol, schwer löslich in Äther und Wasser.

3,800 mg Subst. gaben 0,250 cm³ N_2 (19°, 745 mm)
$C_{10}H_9O_3N$ Ber. N 7,37 Gef. N 7,50%

Di-isonitroso-p-diacetyl-benzol (VIII).

Die Darstellung erfolgte analog mit einem grösseren Überschuss an Reagens, indem auf 1 g Diacetyl-benzol eine Lösung von 1,2 g Natrium in 15 cm³ Alkohol und 6 g Amylnitrit verwendet wurden. Nach anfänglichem Kühlen wurde 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und schliesslich 24 Stunden im Thermostaten auf 60° erwärmt. Der Niederschlag war nunmehr dunkelbraun und wurde mit wenig Alkohol gewaschen. Die dunkelrote wässrige Lösung gab mit 10-proz. Essigsäure ein dunkelbraunes Krystallpulver, das nach Umkrystallisieren aus Chloroform gelb war und den Zersp. 165° zeigte.

3,400 mg Subst. gaben 0,380 cm³ N_2 (19°, 734 mm)
$C_{10}H_8O_4N_2$ Ber. N 12,72 Gef. N 12,63%

Eine zweite Darstellung durch Oximieren von p-Phenylen-di-glyoxal wird weiter unten mitgeteilt. Verseifungs- und Reduktionsversuche führten bisher nur zu harzigen Körpern.

p-Phenylen-di-glyoxal-dihydrat (XVII).

1) Aus p-Diacetyl-benzol und Selendioxyd (beste Methode). Man löst 3 g Selendioxyd in 15 cm³ Essigsäure-anhydrid von 40—45° und gibt unter Umschwenken 1,5 g p-Diacetyl-benzol hinzu. Man kocht nun 4—5 Stunden am Rückfluss, filtriert das gebildete Selen ab und destilliert im Vakuum die Hälfte des Lösungsmittels ab, worauf sich mit abs. Alkohol das Phenylen-di-glyoxal als krystallines Pulver fällen lässt. Dieses ist löslich in heissem Wasser, Essigsäure-anhydrid oder Dioxan und wird am besten aus Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 110—111° unter Zersetzung. Das gelbe Krystallpulver wird bei längerem Aufbewahren dunkler.

3,830 mg Subst. gaben 7,450 mg CO_2 und 1,522 mg H_2O
$C_{10}H_{10}O_6$ Ber. C 53,10 H 4,24%
Gef. „ 53,05 „ 4,44%

2) Aus p-Bis-dichloracetyl-benzol. Man löst 2 g des oben beschriebenen, durch Chlorieren von Diacetyl-benzol erhaltenen Tetrachlorderivates zusammen mit 3 g Kaliumacetat in 40 cm³ Alkohol und kocht 4—5 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss, wobei sich die Lösung tiefrot färbt und Kaliumchlorid ausfällt, das nach Erkalten abfiltriert wird. Man destilliert nun das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bis auf 10 cm³ ab und stellt in den Eisschrank, wobei sich der Aldehyd als krystallines Pulver ausscheidet, das abfiltriert und mit Äther gewaschen wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser gelbliche Kryställchen vom Smp. 110° (Zersp.), nach der Mischprobe identisch mit dem Produkt der ersten Darstellungsmethode.

Derivate des p-Phenylen-di-glyoxals.

Di-phenylhydrazon (XIX). 1 g p-Phenylen-di-glyoxal wird in 6 cm³ warmem Dioxan gelöst und mit einer Lösung von 1,2 g Phenylhydrazin in 5 cm³ Alkohol und 5 cm³ 60-proz. Essigsäure versetzt. Bei halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad fällt ein brauner Niederschlag aus, der nach Erkalten abgesaugt und sorgfältig mit Alkohol gewaschen wird. Das Di-phenylhydrazon ist schwer löslich in Alkohol, Essigester, Äther und Chloroform, leicht löslich in Eisessig und Essigsäure-anhydrid. Zum Umkrystallisieren eignet sich Dioxan, in dem es in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich ist. Das reine Produkt zeigt den Zersp. 210°.

3,680 mg Subst. gaben 9,62 mg CO_2 und 1,640 mg H_2O
3,120 mg Subst. gaben 0,421 cm³ N_2 (19°, 739 mm)

$C_{22}H_{18}O_2N_4$ Ber. C 71,40 H 4,86 N 15,13%
Gef. „ 71,30 „ 4,98 „ 15,26%

Di-semicarbazon (XX). 1 g p-Phenylen-di-glyoxal wird in 10 cm³ warmem Dioxan gelöst und mit einer Lösung von 0,7 g Semicarbazid-chlorhydrat und 0,5 g Natriumacetat in 15 cm³ Wasser versetzt. Bei halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad scheidet sich ein hellroter krystalliner Niederschlag ab, der mit Alkohol gewaschen wird. Schwer löslich in Äther, Alkohol, Essigester und Chloroform, leichter in warmem Dioxan; letzteres dient zum Umkrystallisieren. Smp. 246° unter Zersetzung.

3,960 mg Subst. gaben 6,850 mg CO_2 und 1,410 mg H_2O
5,315 mg Subst. gaben 1,32 cm³ N_2 (17°, 740 mm)

$C_{12}H_{12}O_4N_6$ Ber. C 47,35 H 3,94 N 27,63%
Gef. „ 47,23 „ 3,98 „ 27,70%

Di-anil (XXI). 1 g p-Phenylen-di-glyoxal wird in 5 cm³ warmem Dioxan gelöst und mit einer Lösung von 1 g Anilin in 10 cm³ absolutem Alkohol versetzt. Man kocht 1 Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbad und wäscht das ausfallende rotbraune Krystallpulver sorgfältig mit Alkohol. Nach dem Umkrystallisieren aus Dioxan oder Essigsäure-anhydrid zeigt der Körper den Smp. 155°.

5,610 mg Subst. gaben 15,970 mg CO_2 und 2,380 mg H_2O
5,570 mg Subst. gaben 0,420 cm³ N_2 (17°, 740 mm)

$C_{22}H_{16}O_2N_2$ Ber. C 77,70 H 4,70 N 8,25%
Gef. „ 77,64 „ 4,74 „ 8,43%

Di-chinoxalin (XVIII). 1 g p-Phenylen-di-glyoxal in 10 cm³ Dioxan werden mit einer Lösung von 1,2 g o-Phenylen-diamin in 12 cm³ Alkohol eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und die ausfallende orangefarbene Krystallmasse nach dem Absaugen mit Alkohol gut gewaschen. Das Di-chinoxalin-Derivat ist schwer löslich in Alkohol, Äther und Essigester, leicht in Eisessig oder Essigsäure-anhydrid. In heissem Dioxan ist es leicht, in kaltem schwer löslich; dieses Mittel eignet sich daher zum Umkrystallisieren. Perlmutterglänzende, gelbliche Blättchen vom Smp. 262°.

4,850 mg Subst. gaben 14,100 mg CO_2 und 1,870 mg H_2O
3,140 mg Subst. gaben 0,452 cm³ N_2 (18°, 744 mm)

$C_{22}H_{14}N_4$ Ber. C 79,04 H 4,19 N 16,76%
Gef. „ 79,28 „ 4,31 „ 16,53%

Dioxim (VIII). Das mit alkoholischem Hydroxylamin-chlorhydrat und Kaliumacetat leicht erhältliche Dioxim ist identisch mit dem oben beschriebenen Di-isonitrosoderivat aus p-Diacetylbenzol und Amylnitrit.

Hydrierung des p-Phenylen-di-glyoxals.

2 g p-Phenylen-di-glyoxal-dihydrat wurden in 30 cm³ Alkohol und 10 cm³ Wasser mit *Raney*-Nickel hydriert. Bei Zimmertemperatur wurde kein Wasserstoff aufgenommen.

[1]) Die Flocken bestehen aus Nitro-terephtalsäure.

bei 50° betrug die Aufnahme in 5—6 Stunden 420 cm³, während für eine Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen 440 cm³ berechnet sind. Das Filtrat wurde bis auf 5 cm³ abdestilliert und hinterliess beim Stehen ein gelbes Öl, das zu einer festen glasigen Masse erstarrte. Nach Umlösen aus Alkohol lag der Smp. bei 71°. Die Substanz liess sich nach Lösen in Dioxan mit Benzoylchlorid und 10-proz. Natronlauge in ein krystallines Benzoyl-derivat vom Smp. 85° (aus Alkohol umkrystallisiert) überführen.

3,876 mg Subst. gaben 10,100 mg CO_2 und 1,780 mg H_2O

$C_{24}H_{18}O_6$ Ber. C 71,64 H 4,47%
Gef. „ 71,07 „ 5,13%

In einem andern Versuch wurde die Hydrierlösung mit einer wässrigen Lösung von Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat erwärmt; beim Erkalten fiel das Semicarbazon als krystallines gelbes Pulver vom Smp. 226° aus.

1,992 mg Subst. gaben 0,490 cm³ N_2 (19°, 740 mm)

$C_{12}H_{16}O_4N_6$ Ber. N 27,26 Gef. N 28,00%

Beide Substanzen waren demnach nicht völlig rein.

2-Nitro-1,4-diacetyl-benzol (XXIV).

Man löst 1 g p-Diacetyl-benzol in 10 cm³ warmem Essigsäureanhydrid, kühlt dann mit Eis und gibt unter Rühren mit der Turbine langsam 20 cm³ konz. Salpetersäure (d = 1,52) hinzu, wobei die Temperatur nicht über 5° steigen darf. Man rührt weitere 2 Stunden und giesst auf 250 g Eis, wobei ein gelbliches Öl und eine geringe Menge eines flockigen Niederschlags[1]) abgeschieden wird. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther aufgenommen, mit Bicarbonat und Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Der gelbe ölige Ätherrückstand wird in der 10-fachen Menge warmen Alkohols gelöst, worauf sich beim Erkalten das Nitro-diacetyl-benzol in gelben, fettig glänzenden Krystallen ausscheidet. Smp. 46°, Ausbeute 1 g oder 80% der Theorie.

4,120 mg Subst. gaben 8,750 mg CO_2 und 1,595 mg H_2O
4,870 mg Subst. gaben 0,274 cm³ N_2 (19°, 745 mm)

$C_{10}H_9O_4N$ Ber. C 57,97 H 4,30 N 6,76%
Gef. „ 57,92 „ 4,33 „ 6,45%

2,6-Dinitro-1,4-diacetyl-benzol (XXIII).

2 g p-Diacetyl-benzol wurden in 40 cm³ konz. Schwefelsäure von 0° gelöst und unter dauerndem Rühren und Kühlen tropfenweise mit 15 cm³ Salpetersäure (d 1,52) versetzt. Nach weiterem einstündigem Rühren wurde über Nacht im Eisschrank stehen gelassen, wobei ein gelblicher flockiger Körper ausfiel. Nach Absaugen und Waschen mit Alkohol wurde die Substanz in der 20-fachen Menge warmen Eisessigs gelöst und bei Zimmertemperatur bis zur Breikonsistenz eingedunstet. Das gelbe Pulver schmolz bei 160—163°; es war in allen Medien ausser Eisessig schwer löslich.

$C_{10}H_8O_6N_2$ Ber. N 11,11 Gef. N 10,47; 10,48; 10,97%

Derivate des 2-Nitro-phenylen-1,4-di-glyoxals (XXV).

3 g Selendioxyd wurden in 10 cm³ Dioxan von 50° gelöst und nach Zugabe von 1 g Nitro-diacetyl-benzol 4—5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Selens wurde das Dioxan im Vakuum zur Hälfte abdestilliert. Bei Versuchen, das Reaktionsprodukt als solches zu fassen, erhielten wir nur ein gelbes Öl oder Harz, das im Vakuum nicht destillierbar war; doch liessen sich pulverförmige Derivate darstellen.

Di-semicarbazon. Eine Lösung von Nitro-phenylen-di-glyoxal (dargestellt aus 1 g Nitro-diacetyl-benzol) in 8 cm³ Dioxan wurde mit 0,7 g Semicarbazid-chlorhydrat und 0,6 g Natriumacetat in 15 cm³ Wasser 1 Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Aus der tiefroten Lösung schied sich beim Erkalten ein rotes Pulver ab, das gut mit Alkohol gewaschen wurde. Schwer löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform, Äther und Benzol, gut löslich in warmem Eisessig und Essigsäure-anhydrid. Zum Umkrystallisieren eignet sich Dioxan, indem es in der Hitze ziemlich leicht, kalt schwer löslich ist. Smp. 251° (Zers.).

1,51 mg Subst. gaben 0,372 cm³ N_2 (19°, 745 mm)

$C_{12}H_{11}O_6N_7$ Ber. N 28,08 Gef. N 28,13%

Di-phenyl-hydrazon. 1 g Substanz wurde in 10 cm³ Dioxan gelöst und mit einer Lösung von 1,7 g Phenylhydrazin in 10 cm³ Alkohol und 10 cm³ 50-proz. Essigsäure eine Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Nach 12-stündigem Stehen schied sich ein dunkelrotes amorphes Pulver ab, das nach Umlösen aus Dioxan einen Zersp. von etwa 100° zeigte.

2,175 mg Subst. gaben 0,321 cm³ N_2 (20°, 738 mm)

$C_{22}H_{17}O_4N_5$ Ber. N 16,86 Gef. N 16,72%

Chinoxalin-derivat. Beim Erwärmen der Dioxanlösung mit einer alkoholischen Lösung von überschüssigen o-Phenylendiamin wurde in schlechter Ausbeute ein gelbes Pulver erhalten, dessen Stickstoffgehalt zu niedrig war.

Derivate des 2-Amino-phenylen-1,4-di-glyoxals (XXVI).

Eine Lösung von Nitro-phenylen-di-glyoxal (aus 2 g Nitro-diacetyl-benzol) in einer Mischung von 15 cm³ Dioxan und 50 cm³ 95-proz. Alkohol wurde bei 50° mit *Raney*-Nickel in Wasserstoff von geringem Überdruck geschüttelt. Nach 20 Stunden waren die zur Reduktion der Nitrogruppe erforderlichen 620 cm³ Wasserstoff aufgenommen. Beim Abdestillieren im Vakuum hinterblieb ein gelbes Öl, das nicht krystallisierte und daher zur Darstellung von Derivaten verwendet wurde.

Tri-semicarbazon. Etwa 1 g Substanz, entsprechend der Hälfte der eingedampften Reduktionslösung, wird mit 1,5 g Semicarbazid-chlorhydrat und 2 g Natriumacetat in 15 cm³ Wasser auf dem Wasserbad einige Minuten erwärmt. Gelbes mikro-krystallines Pulver, das nach Umlösen aus der 20-fachen Menge Dioxan den Zersp. ca. 280° zeigte.

4,150 mg Subst. gaben 6,300 mg CO_2 und 1,590 mg H_2O

1,570 mg Subst. gaben 0,515 cm³ N_2 (22°, 745 mm)

$C_{13}H_{16}O_4N_{10}$ Ber. C 41,49 H 4,25 N 37,24%

Gef. „ 41,40 „ 4,28 „ 37,60%

Tri-phenylhydrazon, durch kurzes Erwärmen von 1 g Substanz (die Hälfte der Reduktionslösung) in 10 cm³ Dioxan mit 1,5 g Phenylhydrazin-chlorhydrat in 20 cm³ Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich ein rotes amorphes Pulver ab, das mit einiger Schwierigkeit aus Dioxan umgelöst werden kann, aber schon bei mässigem Erwärmen (60°) in ein schwarzes amorphes, unlösliches Produkt übergeht.

2,015 mg Subst. gaben 0,363 cm³ N_2 (19°, 742 mm)
$C_{28}H_{25}ON_7$ Ber. N 20,63 Gef. N 20,54%

Essigsäure-anhydrid gab nach 1-stündigem Erwärmen mit Amino-phenylen-di-glyoxal auf 50—60° in offener Schale nach Erkalten eine braune zähe Masse, die nicht krystallisierte, aber in ein pulvriges, rotbraunes Mono-semicarbazon und Mono-phenylhydrazon übergeführt werden konnte, deren Stickstoffgehalt auf eine Wasserabspaltung der Aminogruppe mit der endständigen Aldehydgruppe des o-ständigen Glyoxalrestes (Indolonderivat) hinweist.

Mono-semicarbazon $C_{11}H_8O_3N_4$ Ber. N 24,43 Gef. N 24,50%
Mono-phenylhydrazon $C_{16}H_{11}O_2N_3$ Ber. „ 15,16 Gef. „ 15,30%

p-Phenylen-2,2'-di-cinchoninsäure (XXVIII).

5 g Isatin und 2,5 g p-Diacetyl-benzol wurden in 40 cm³ abs. Alkohol gelöst und mit 20 cm³ 30-proz. Natronlauge versetzt. Dann wurde 5 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht und der Alkohol soweit wie möglich abgedampft. Schliesslich wurde die dunkelrote Lösung mit Wasser verdünnt und mit 5-proz. Salzsäure neutralisiert, wobei die Säure in rotbraunen Flocken ausfiel.

Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag durch mehrmaliges Dekantieren gewaschen, abgesaugt, erneut mit Alkohol und Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet; Ausbeute 7 g. Da die freie Säure sehr schwer löslich und kaum umkrystallisierbar ist, wurden die 7 g in 300 cm³ warmem 2-proz. Ammoniak gelöst und unter weiterem Erwärmen vorsichtig mit 5-proz. Essigsäure bis zur schwachen Trübung versetzt. Beim Erkalten fiel ein mikrokrystallinisches Pulver aus, das mit Wasser und Alkohol gründlich gewaschen wurde. Nach 3-maligem Umfällen betrug die Ausbeute 4 g; Zersp. der freien Säure 315° (Schmelzen und Aufblähen). Am ehesten löst sich die Säure in heissem Eisessig; in Alkalien ist sie mit roter Farbe löslich. Die beste Reinigung besteht in der Überführung ins Natriumsalz und Umkrystallisieren desselben aus Wasser oder Alkohol.

3,705 mg Subst. gaben 10,110 mg CO_2 und 1,132 mg H_2O
3,610 mg Subst. gaben 0,217 cm³ N_2 (19°, 731 mm)
$C_{26}H_{14}O_4N_2$ Ber. C 74,64 H 3,35 N 6,69%
Gef. „ 74,42 „ 3,34 „ 6,62%

Natriumsalz. Man löst 1 g Säure in 10 cm³ heisser 4-proz. Natronlauge und filtriert, worauf beim Erkalten ein zunächst rötlich gefärbter Niederschlag ausfällt, der mit wenig Wasser gewaschen wird. Zur Reinigung löst man das Salz in der 10-fachen Menge Alkohol; bei Erkalten krystallisieren glänzende gelbe Blättchen.

4,462 mg Subst. gaben 0,236 cm³ N_2 (19°, 740 mm)
$C_{26}H_{14}O_4N_2Na_2$ Ber. N 6,03 Gef. N 6,00%

Ammoniumsalz. Die ähnlich dargestellte konz. Lösung des Ammoniumsalzes wurde im evakuierten Exsikkator stehen gelassen, der braungelbe Niederschlag mit Alkohol gewaschen, und aus der 10-fachen Menge heissen Alkohols umkrystallisiert. Oliv-gelbbraune Blättchen, die sich bei 270° dunkel färben und bei etwa 337° unter Zersetzung schmelzen.

3,250 mg Subst. gaben 0,355 cm³ N_2 (19°, 740 mm)
$C_{26}H_{22}O_4N_4$ Ber. N 12,33 Gef. N 12,43%

1,3,5-Tri-acetyl-benzol (XXIX).

Die Darstellung erfolgte nach Vorschrift von *Claisen* und *Stylos*[1]) aus Aceton, Äthylformiat und Natrium mit 80-proz. Ausbeute. Neben dem bereits bekannten Trioxim wurde das Tri-phenylhydrazon (Smp. 183—185°) und das Tri-semicarbazon (Zersp. 340°) neu dargestellt.

1,3,5, Tri-bromacetyl-benzol (XXX).

1 g Tri-acetyl-benzol wurde in 25 cm³ Eisessig gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbad eine Lösung von 2,5 g Brom in 5 cm³ Eisessig langsam zugetropft, wobei jeder Tropfen unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung alsbald entfärbt wurde. Nach Stehen über Nacht krystallisierte das Tri-bromderivat in farblosen Krystallen, die aus Alkohol umgelöst wurden. Smp. 111°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigester.

2,680 mg Subst. gaben 3,380 mg AgBr
$C_{12}H_9O_3Br_3$ Ber. Br 54,42 Gef. Br 53,67%

Eine höhere Bromierung gelang nicht, auch nicht in andern Lösungsmitteln.

1,3,5-Tri-glyoxalyl-benzol (XXXI).

Eine Lösung von 3 g Selendioxyd in 15 cm³ heissem Dioxan wird unter Schütteln mit 1 g Tri-acetyl-benzol versetzt und 4—5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Absaugen des Selens wird die Hälfte des Dioxans im Vakuum abdestilliert und der Rest an der Luft eindunsten gelassen. Die glasige braune Masse wird in der 10-fachen Menge warmen Wassers gelöst, filtriert und wieder eingedunstet, wobei eine gelbliche glasige Masse vom Smp. 117—118° zurückbleibt, die nach Trocknen auf dem Wasserbad analysiert wurde. Die Zahlen stimmen auf ein Tri-glyoxalyl-benzol + 9 H_2O.

3,857 mg Subst. gaben 5,060 mg CO_2 und 2,400 mg H_2O
$C_{12}H_6O_6 + 9\,H_2O$ Ber. C 35,30 H 5,88%
Gef. „ 35,70 „ 6,50%

Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich jedoch in der 20-fachen Menge warmem Dioxan oder Eisessig, ohne daraus zu krystallisieren.

Tri-anil. 1 g Substanz wird in 15 cm³ warmem Dioxan gelöst und mit 1,5 g Anilin in 10 cm³ Alkohol 2 Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbad erwärmt. Der erhaltene, abgesaugte gelbrote Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen und aus Dioxan umkrystallisiert, Zersp. ca. 340°.

3,080 mg Subst. gaben 0,243 cm³ N_2 (20°, 738 mm)
$C_{30}H_{21}O_3N_3$ Ber. N 8,91 Gef. N 8,95%

Tri-phenylhydrazon. Die Lösung von 1 g Substanz in 20 cm³ warmem Dioxan wurde mit 1,7 g Phenylhydrazin in 8 cm³ Alkohol und 8 cm³ 60-proz. Essigsäure 1 Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss erwärmt. Der dunkelbraune Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen: schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, löslich in der 30-fachen Menge heissen Dioxans, woraus es beim Erkalten als braunes krystallines Pulver ausfällt. Bei etwa 90° tritt Schwarzfärbung ein.

$C_{30}H_{24}O_3N_6$ Ber. N 16,27 Gef. N 16,65%

[1]) B. **21**, 1144 (1888).

Tri-semicarbazon. Die Lösung von 1 g Substanz in 20 cm^3 warmem Dioxan wurde mit 1,5 g Semicarbazid-chlorhydrat und 1 g Natriumacetat in 15 cm^3 Wasser eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und der hellrote Niederschlag sorgfältig mit Alkohol gewaschen. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, kann jedoch aus viel heissem Dioxan umkrystallisiert und als hellrotes Krystallpulver erhalten werden. Zersp. ca. 300—303°.

2,731 mg Subst. gaben 0,725 cm^3 N_2 (18°, 742 mm)
$C_{15}H_{15}O_6N_9$ Ber. N 30,21 Gef. N 30,40%

Tri-chinoxalinderivat. In die heisse Lösung von 1 g Substanz in 20 cm^3 Dioxan wurde eine Lösung von 1,5 g o-Phenylen-diamin in 10 cm^3 Alkohol gegeben und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Der orangefarbene Niederschlag wurde mit viel Alkohol gewaschen. Er ist schwer löslich in den meisten Mitteln, kann aber aus viel Dioxan in schönen nahezu farblosen Krystallflitterchen erhalten werden. Smp. 302—303°.

4,462 mg Subst. gaben 12,635 mg CO_2 und 1,735 mg H_2O
2,135 mg Subst. gaben 0,338 cm^3 N_2 (20°, 745 mm)
$C_{30}H_{18}N_6$ Ber. C 77,92 H 3,90 N 18,18%
Gef. „ 77,22 „ 4,35 „ 18,05%

Lebenslauf.

Ich, Ernst Gassenmeier, wurde am 14. März 1913 in Burgfelden (im Elsass) als Sohn des deutschen Zollbeamten Heinrich Gassenmeier und seiner Ehefrau, Christine geb. Lindenmann, geboren.

Nach Übersiedlung nach Stein, Amt Pforzheim (Baden) besuchte ich dort die ersten zwei Volksschulklassen; die nächsten zwei Volksschulklassen besuchte ich in Weil a. Rhein, wo unsere Familie im Jahre 1921 hingezogen war. Im Frühjahr 1923 wurde ich in die Realschule der Stadt Lörrach aufgenommen, deren sämtliche neun Klassen ich durchlief und nach Ablegen der Reifeprüfung im Jahre 1932 entlassen wurde.

Seit 1932 bin ich als Student der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel immatrikuliert und besuchte die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren Bernoulli, Buchner, Bürki, Erlenmeyer, Fichter, Hagenbach, Ruggli, Rupe, Ritschl und Senn. Ende 1936 begann ich an der Farbstoffabteilung der chemischen Anstalt meine Doktorarbeit unter der Leitung meines verehrten Lehrers, Herrn Prof. P. Ruggli, dem ich hiermit für die vielen wertvollen Ratschläge und das stets hilfsbereite Entgegenkommen meinen aufrichtigen Dank ausspreche.